

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-318013

出 願 人

Applicant (s):

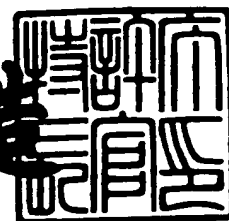
大日本印刷株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3023472



【書類名】 特許願

【整理番号】 D12-0808

【提出日】 平成12年10月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 9/00
B65D 65/40
C23C 16/42
C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 駒田 実

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004648

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリアフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜と、を有するガスバリアフィルムであって、

前記酸化ケイ素膜は、 $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ にCO分子の伸縮振動に基づくIR吸収のピークがあることを特徴とするガスバリアフィルム。

【請求項 2】 酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 3】 前記酸化ケイ素膜の厚さが $5 \sim 300 \text{ nm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のガスバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料として、さらには、ガラス等の代りとして用いられるガスバリアフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスバリアフィルムは、主に、内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、液晶表示パネルやEL表示パネル等に形成されている素子が、水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。また、近年においては、従来ガラス等を用いていた部分にフレキシブル性を持たせる等の理由から、ガスバリアフィルムが用いられる場合もある。

【0003】

このようなガスバリアフィルムは、プラスチックフィルムを基材として、その片面または両面にガスバリア層を形成する構成をとるのが一般的である。そして、当該ガスバリアフィルムは、CVD法、PVD法、スパッタリング法等の様々

な方法で形成されているが、何れの方法を用いた場合であっても、従来のガスバリアフィルムは、 $2 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度の酸素透過率（OTR）や、 $2 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度の水蒸気透過率（WVTR）を有するにすぎず、より高いガスバリア性を必要とする用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

【0004】

また、酸化ケイ素膜などの無機酸化物薄膜をバリア膜として用いる場合、一般的には、ガス透過率は、膜厚を増加させることによって小さくなることが知られている。

【0005】

しかしながら、近年においては、Society of Vacuum Coatersにおいて、J.T.Feltsら(34th Annual Technical Conference Proceedings(1991),p.99-104)や、J.E.Klemberg-Sapiehaら(36th Annual Technical Conference Proceedings(1993),p.445-449)は、膜厚が増して膜の内部応力が緩和するのに伴い、バリア膜にクラックが発生し、却ってガス透過率が大きくなってしまふことを指摘している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、こうした事情に鑑みなされたものであり、膜厚を所定の厚さに保ちつつ、極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、請求項1において、基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜と、を有するガスバリアフィルムであって、前記酸化ケイ素膜は、 $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ にCO分子の伸縮振動に基づくIR吸収のピークがあることを特徴とするガスバリアフィルムを提供する。

【0008】

この発明によれば、ガスバリア膜として作用する酸化ケイ素膜のIR吸収からなる特性を上記のように制御したことにより、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムとすることができる。

【0009】

前記請求項1に記載の発明においては、請求項2に記載するように、酸素透過率が $0.5\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【0010】

酸素透過率および水蒸気透過率を上記の範囲内とすることにより、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気を殆ど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途に好ましく用いることができるからである。

【0011】

前記請求項1または請求項2に記載の発明においては、請求項3に記載するように、前記酸化ケイ素膜の厚さが $5\sim 300\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。

【0012】

本発明によれば、 $5\sim 300\text{ nm}$ という極めて薄い酸化ケイ素膜を形成した場合であっても、優れたガスバリア性を発揮することができ、酸化ケイ素膜にクラックが入りにくくすることができるからである。さらに、上記範囲の厚さで酸化ケイ素膜を形成したガスバリアフィルムは透明性や外観等を損なうことがなく、またフィルムのカールの増大を抑制することもできるため生産性においても好ましいからである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のガスバリアフィルムについて図面を用いて具体的に説明する。

【0014】

図1は、本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。図1に示すように、本発明のガスバリアフィルム1は、基材2と、当該基材2の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜3とから構成されている。

【0015】

以下に、〔1〕酸化ケイ素膜、〔2〕基材、について、それぞれ詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

〔 1 〕 酸化ケイ素膜

まず、本発明のガスバリアフィルム 1 を構成する酸化ケイ素膜 3 について説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明のガスバリアフィルム 1 における酸化ケイ素膜 3 は、プラズマ C V D 法によって基材 2 の両面または片面に形成されており、当該酸化ケイ素膜 3 は、 $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ に C O 分子の伸縮振動に基づく I R 吸収のピークがあることに特徴を有するものである。

【 0 0 1 8 】

このように、上記 I R 吸収ピークを有していると、ガスバリア性が向上する理由については明確ではないが、以下のように考えることができる。すなわち、I R 吸収ピークを有しているということは、当該膜中に C O 分子が物理吸着している、つまりガスの状態で取り込まれていると考えられる。

【 0 0 1 9 】

従来からの酸化ケイ素膜は、ケイ素原子 (S i) と酸素原子 (O) との結合により構成されており、当該ケイ素原子と酸素原子との間には空隙が多数存在している。しかしながら、本発明の酸化ケイ素膜にあっては、前述のように、膜中に C O 分子がガスの状態で取り込まれた状態、つまり酸化ケイ素膜を構成するケイ素原子と酸素原子との間の空隙に C O 分子が詰った状態となっているため、従来からの酸化ケイ素膜よりも空隙が少なく、その結果、優れたガスバリア性を有していると考えられる。

【 0 0 2 0 】

また、上記のように考えた場合には、本発明の酸化ケイ素膜中に物理吸着している C O 分子、つまり膜中に取り込まれている C O 分子は、プラズマ C V D により当該酸化ケイ素膜を形成する際に、原料として用いられる有機ケイ素化合物が分解 (酸化) されることにより形成されたものであると考えられる。そして、前記 C O 分子は、酸化ケイ素膜を形成する際に同時に形成されるものであり、形成された酸化ケイ素膜に空隙が多い場合には、物理吸着は起こらず、ガスとしてそ

のまま膜中から空気中へと放出されてしまうことが当然に予想できる。これに対し、本発明の酸化ケイ素膜においては、 $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ にCO分子の伸縮振動に基づくIR吸収ピークを有していることから、当該酸化ケイ素膜の形成中に、いわゆる副生物として形成されたガス状のCO分子が物理吸着していることが明らかであると考えられ、このことは、本発明の酸化ケイ素膜はCO分子ガスが膜外へ発散することができないほど緻密な構造をとっていると考ええる根拠ともなり得るものである。

【0021】

なお、上述のように考えた場合、CO分子の伸縮振動に基づくIR吸収のピークは、通常 2341 cm^{-1} に現れるが、IR測定を行う際の装置の分解能を考慮して、本発明においては $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ とした。

【0022】

ここで、IR測定において、 $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ にCO分子の伸縮振動に基づくIR吸収ピークがあるようにするには、プラズマCVDにより酸化ケイ素膜を形成する際の投入電力を大きくするとよい。当該酸化ケイ素膜の原料として用いられている有機ケイ素化合物の分子内の結合切断を促進することができ、CO分子が形成されやすくなるからである。また、原料となる有機ケイ素化合物と酸素の流量比を調整することによりCO分子を形成しやすくしてもよい。

【0023】

また、当該IR測定において、 $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ の部分に現れるCO分子の伸縮振動に基づくIR吸収ピークの強度は、吸光度(Absorbance)で0.005～0.3であることが好ましい。上記範囲内の吸光度が確認できれば、酸化ケイ素膜中にガス状のCO分子が物理吸着していることが明らかだからである。

【0024】

本発明において、IR吸収は、IR測定用の赤外分光光度計で測定して評価される。好ましくは、赤外分光光度計にATR（多重反射）測定装置を取り付けて赤外吸収スペクトルを測定する。このとき、プリズムにはゲルマニウム結晶を用い、入射角45度で測定することが好ましい。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の酸化ケイ素膜 3 は、基材 2 の片面または両面にプラズマ C V D 法によって形成される。プラズマ C V D 法は、一定圧力の原料ガスを放電させてプラズマ状態にし、そのプラズマ中で生成された活性粒子によって基材表面での化学反応を促進して形成する方法である。このプラズマ C V D 法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温（およそ $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲）で所望の材料を成膜でき、さらに原料ガスの種類・流量、成膜圧力、投入電力等によって得られる膜の種類や物性を制御できるという利点がある。

【 0 0 2 6 】

酸化ケイ素膜 3 は、プラズマ C V D 装置の反応室内に、有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを所定の流量で供給すると共に、電極に直流電力または低周波から高周波の範囲内での一定周波数を持つ電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマ中で有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスとが反応することによって基材上に形成される。使用されるプラズマ C V D 装置のタイプは特に限定されず、種々のタイプのプラズマ C V D 装置を用いることができる。通常は、長尺の高分子樹脂フィルムを基材 2 として用い、それを搬送させながら連続的に酸化ケイ素膜 3 を形成することができる連続成膜可能な装置が好ましく用いられる。

【 0 0 2 7 】

有機ケイ素化合物ガスとしては、ヘキサメチルジシロキサン（HMD SO）、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（TMDS O）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラメトキシシラン（TMO S）、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンを好ましく用いることができる他、テトラメチルジシロキサン、ノルマルメチルトリメトキシシラン等の従来公知のものを、一種または二種以上用いることができる。キャリアガスとして、ヘリウムガスやアルゴンガスを適宜用いることもできる。

【 0 0 2 8 】

本発明の酸化ケイ素膜 3 の膜厚は、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましい。酸化ケイ素膜を、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ の厚さという薄い厚さで形成したガスバリアフィ

ルムは、優れたガスバリア性を発揮することができ、酸化ケイ素膜にクラックが入りにくいからである。酸化ケイ素膜の厚さが5 nm未満の場合は、酸化ケイ素膜が基材の全面を覆うことができないことがあり、ガスバリア性を向上させることができない。一方、酸化ケイ素膜の厚さが300 nmを超えると、クラックが入りやすくなること、透明性や外観が低下すること、フィルムのカールが増大すること、さらに、量産し難く生産性が低下してコストが増大すること、等の不具合が起こり易くなる。

【0029】

また、本発明のガスバリアフィルムを包装材料等、フレキシブル性が要求される用途として用いる場合には、形成される酸化ケイ素膜の機械的特性や用途を勘案し、その厚さを5～20 nmとすることがより好ましい。酸化ケイ素膜の厚さを5～20 nmとすることによって、軟包装材料としてのフレキシブル性を持たせることができ、フィルムを曲げた際のクラックの発生を防ぐことができる。また、本発明のガスバリアフィルムが比較的薄さを要求されない用途、例えば、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途、に用いられる場合には、ガスバリア性が優先して要求されるので、前述の5～20 nmの範囲よりも厚めにすることが好ましく、その厚さを50～200 nmとすることが生産性等も考慮した場合により好ましい。

【0030】

本発明のガスバリアフィルムを上記の用途に用いることにより、同程度のガスバリア性を有する従来品よりもさらに薄膜化が可能となる。

【0031】

〔2〕 基材

次に、本発明のガスバリアフィルム1を構成する基材2について説明する。

【0032】

本発明のガスバリアフィルム1における基材2は、上述したバリア性を有する酸化ケイ素膜3を保持することができるフィルムであれば特に限定されるものではなく、いかなるフィルムをも用いることができる。

【 0 0 3 3 】

具体的には、

- ・エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体または共重合体等のポリオレフィン（P O）樹脂、
 - ・環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂（A P O）、
 - ・ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレン 2，6 - ナフタレート（P E N）等のポリエステル系樹脂、
 - ・ナイロン 6、ナイロン 1 2、共重合ナイロン等のポリアミド系（P A）樹脂、
 - ・ポリビニルアルコール（P V A）樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体（E V O H）等のポリビニルアルコール系樹脂、
 - ・ポリイミド（P I）樹脂、
 - ・ポリエーテルイミド（P E I）樹脂、
 - ・ポリサルホン（P S）樹脂、
 - ・ポリエーテルサルホン（P E S）樹脂、
 - ・ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）樹脂、
 - ・ポリカーボネート（P C）樹脂、
 - ・ポリビニルブチラート（P V B）樹脂、
 - ・ポリアリレート（P A R）樹脂、
 - ・エチレンー四フッ化エチレン共重合体（E T F E）、三フッ化塩化エチレン（P F A）、四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（F E P）、フッ化ビニリデン（P V D F）、フッ化ビニル（P V F）、パーフルオロエチレンーパーフロロプロピレンーパーフロロビニルエーテルー共重合体（E P A）等のフッ素系樹脂、
- 等を用いることができる。

【 0 0 3 4 】

また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物によりなる樹脂組成物や、前記アクリルレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等の

オリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を用いることも可能である。さらに、これらの樹脂の 1 または 2 種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材フィルムとして用いることも可能である。

【 0 0 3 5 】

前記に挙げた樹脂等を用いた本発明の基材 2 は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【 0 0 3 6 】

本発明の基材 2 は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイや T ダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ 2 ～ 1 0 倍が好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の基材においては、酸化ケイ素膜を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理などの表面処理を行ってもよい。

【 0 0 3 8 】

さらに、本発明の基材の表面には、酸化ケイ素膜との密着性の向上を目的としてアンカーコートコーティングを行うこともできる。この場合に用いるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1 または 2 種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロー

ルコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を闊そう除去することによりアンカーコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）程度が好ましい。

【0039】

上述してきた本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは酸素透過率が $0.1 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の極めて優れたガスバリア性を発揮する。こうした薄い厚さであっても優れたガスバリア性を発揮できるのは、本発明のガスバリアフィルムを構成する酸化ケイ素膜が所定のIR吸収を有しているからである。本発明のガスバリアフィルムは、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく用いることができる。

【0040】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【0041】

（実施例1）

図2に示すように、基材20として、シート状（ $30 \text{ cm} \times 21 \text{ cm}$ ）の2軸延伸ポリアミドフィルム（東洋紡（株）製、N1102、厚さ $15 \mu\text{m}$ ）を準備し、プラズマCVD装置101のチャンバー102内の下部電極114側に装着した。次に、CVD装置101のチャンバー102内を、油回転ポンプおよびターボ分子ポンプにより、到達真空度 $3.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ （ $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ）まで減圧した。また、原料ガス112として、有機ケイ素化合物の一種であるヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）ガス（東レ・ダウ・コーニング・シリコーン（株）、SH200、 0.65 CSt ）および酸素ガス（太陽東洋酸素（株）、純度99.9999%以上）を準備した。

【0042】

次に、下部電極 1 1 4 に 9 0 k H z の周波数を有する電力（投入電力：3 0 0 W）を印加した。そして、チャンバー 1 0 2 内の電極近傍に設けられたガス導入口 1 0 9 から、HMD S O ガスを 1 s c c m、酸素ガスを 1 0 s c c m、ヘリウムガスを 3 0 s c c m 導入し、真空ポンプ 1 0 8 とチャンバー 1 0 2 との間にあるバルブ 1 1 3 の開閉度を制御することにより、成膜チャンバー内圧力を 0 . 2 5 T o r r (3 3 . 3 2 5 P a) に保ち、基材フィルム 2 上に酸化ケイ素膜 3 としての酸化ケイ素膜の成膜を行った。ここで、s c c m は、standard cubic cm per minute の略である。酸化ケイ素膜の膜厚が 1 0 0 n m になるまで成膜を行い、実施例 1 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 4 3 】

（実施例 2）

図 3 に示すように、基材 3 0 として、ロール状の 2 軸延伸ポリアミドフィルム（東洋紡(株)製、N 1 1 0 2、厚さ 1 5 μ m、幅 6 0 0 m m、長さ 5 0 0 0 m）を準備し、これを巻き取り機構を備えたプラズマ C V D 装置 2 0 1 のチャンバー 2 0 2 内に装着した。次に、C V D 装置 2 0 1 のチャンバー 2 0 2 内を、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、到達真空度 $3 . 0 \times 1 0^{-5}$ T o r r ($4 . 0 \times 1 0^{-3}$ P a) まで減圧した。また、原料ガス（有機ケイ素化合物ガス）2 1 2 として、テトラメトキシシラン（T M O S）ガス（信越化学工業(株)、K B M 0 4）および酸素ガス（太陽東洋酸素(株)、純度 9 9 . 9 9 9 9 % 以上）を準備した。

【 0 0 4 4 】

次に、コーティングドラム 2 0 5 の近傍に、コーティングドラム 2 0 5 と対向するように 1 枚の電極 2 1 3 を配置し、このコーティングドラム 2 0 5 と電極 2 1 3 との間に周波数 4 0 k H z の高周波電力（投入電力：3 . 0 k W）を印加した。そして、チャンバー 2 0 2 内の電極 2 1 3 の近傍に設けられたガス導入口 2 0 9 から、T M O S ガスを 5 0 s c c m、酸素ガスを 5 0 0 s c c m で導入し、真空ポンプ 2 0 8 とチャンバー 2 0 2 との間にあるバルブ 2 1 4 の開閉度を制御することにより、成膜時のチャンバー内圧力を $5 \times 1 0^{-2}$ T o r r (6 . 7 P a) に保って、基材フィルム 3 0 上に蒸着膜としての酸化ケイ素膜を形成した。基

材フィルム 30 の走行速度は、酸化ケイ素膜の膜厚が 1 0 0 n m となるように設定し、実施例 2 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 4 5 】

(実施例 3)

蒸着膜としての酸化ケイ素膜の膜厚が 1 0 n m となるように基材フィルムの走行速度を設定した他は、実施例 2 と同様にして、実施例 3 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 4 6 】

(比較例 1 ～ 5)

上記実施例 1 と基本的には同様の方法により、比較例 1 乃至比較例 5 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 4 7 】

但し、各パラメータ（有機ケイ素化合物（HMD S O）ガスの流量、酸素ガスの流量、成膜圧力、投入電力、膜厚）を以下の表 1 に示す値とした。

【 0 0 4 8 】

(I R 測定)

I R 測定は、A T R（多重反射）測定装置（日本分光製、A T R - 3 0 0 / H）を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計（日本分光製、H e r s c h e l F T / I R - 6 1 0）によって測定した。赤外吸収スペクトルは、プリズムとしてゲルマニウム結晶を用い、入射角 4 5 度で測定した。

【 0 0 4 9 】

(評価結果)

得られたガスバリアフィルムについて、酸素ガス透過率測定と水蒸気透過率測定を行ってガスバリア性を評価した。酸素ガス透過率は、酸素ガス透過率測定装置（M O C O N 社製、O X - T R A N 2 / 2 0）を用い、2 3 ℃、ドライ（0 % R h）の条件で測定した。水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置（M O C O N 社製、P E R M A T R A N - W 3 / 3 1）を用い、3 7 . 8 ℃、1 0 0 % R h の条件で測定した。ガスバリア性の評価基準は、酸素ガス透過率（O T R）が 0 . 5 c c / m ² / d a y 以下であり、且つ水蒸気透過率（W V T R）が 0 . 5

$\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下とした。

【0050】

以下の表1に評価結果を示す。

【0051】

【表1】

	有機珪素 化合物ガス(sccm)	酸素ガス (sccm)	成膜圧 力 (m Torr)	投入電 力(W)	膜 厚 (nm)	2341 cm^{-1} での 赤外吸収 ピーク強度 (Absorbance)	OTR(cc/ m^2/day ・ atm)	WVTR(g/ m^2 /day)
実施例1	1	10	250	300	100	あり (0.02)	0.08	0.30
実施例2	50	500	50	3000	100	あり (0.08)	0.06	0.15
実施例3	50	500	50	3000	10	あり (0.01)	0.08	0.28
比較例1	4	2	250	300	100	なし (< 0.005)	120	44
比較例2	4	20	250	300	100	なし (< 0.005)	4	3
比較例3	4	20	250	50	100	なし (< 0.005)	38	32
比較例4	4	50	250	300	100	なし (< 0.005)	2.5	3.5
比較例5	4	20	500	300	100	なし (< 0.005)	118	43

【0052】

上記表1からも明らかなように、実施例1～3のガスバリアフィルムは、何れも、酸素ガス透過率（OTR）が $0.5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過率（WVTR）が $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、優れたガスバリア性を示したのに対し、比較例1～5のガスバリアフィルムは、酸素ガス透過率（OTR）と水蒸気透過率（WVTR）の何れも評価基準を上回り、不十分なガスバリア性を示した。

【0053】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のガスバリアフィルムは、従来のように単に酸化ケイ素膜の厚さを調整しただけでなく、ガスバリア膜として作用する酸化ケイ素膜をIR測定によって測定されるIR吸収を上述の範囲内に制御することにより、極めて優れたガスバリア性を発揮させることを可能にしたものである。IR吸収が上述の範囲に制御された酸化ケイ素膜は、当該膜を構成するケイ素原子と酸素原子との間にCO分子が物理吸着した構造をしており、このCO分子が膜の空隙をなくす、または減少させる働きをし、結果として優れたガスバリア性を発揮するものである。

【 0 0 5 4 】

また、前記のCO分子は、酸化ケイ素膜をプラズマCVD法により形成する際に生じるものであり、このCO分子が膜中に取り込まれているということは、当該酸化ケイ素膜が非常に緻密であること言うことも可能である。

【 0 0 5 5 】

また、本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、高いガスバリア性が要求される用途、例えば、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料に好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

【図 2】

プラズマCVD装置の一例を示す構成図である。

【図 3】

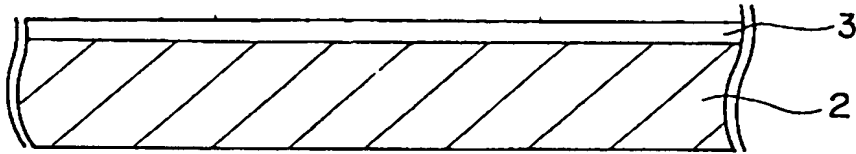
巻き取り機構を備えたプラズマCVD装置の一例を示す構成図である。

【符号の説明】

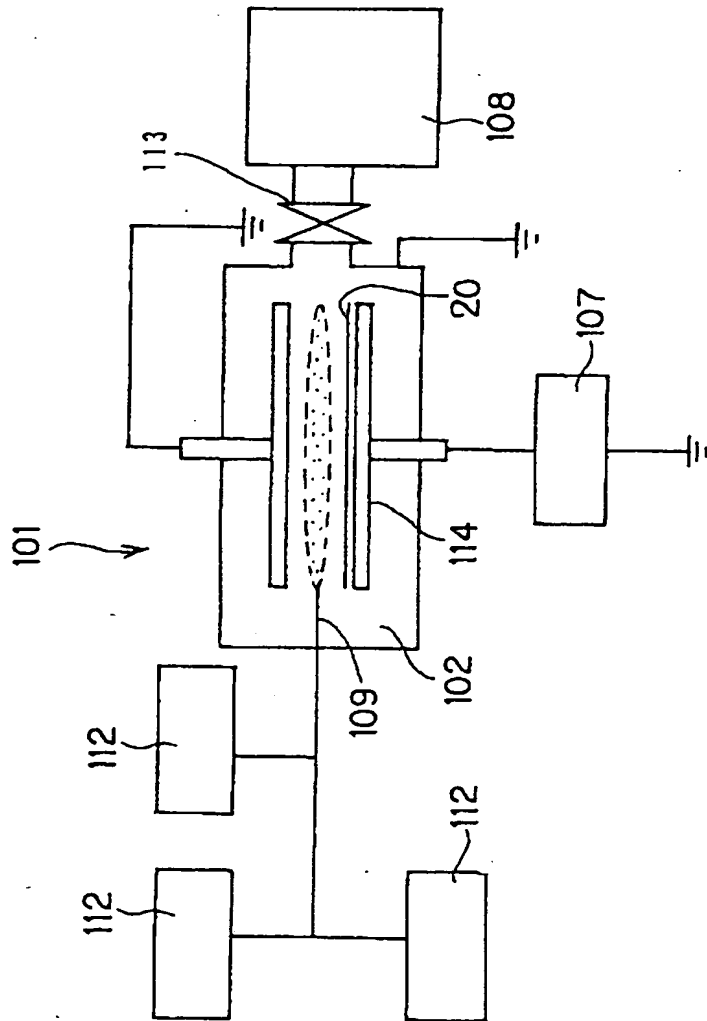
- 1 …ガスバリアフィルム
- 2 …基材
- 3 …酸化ケイ素膜

【書類名】 図面

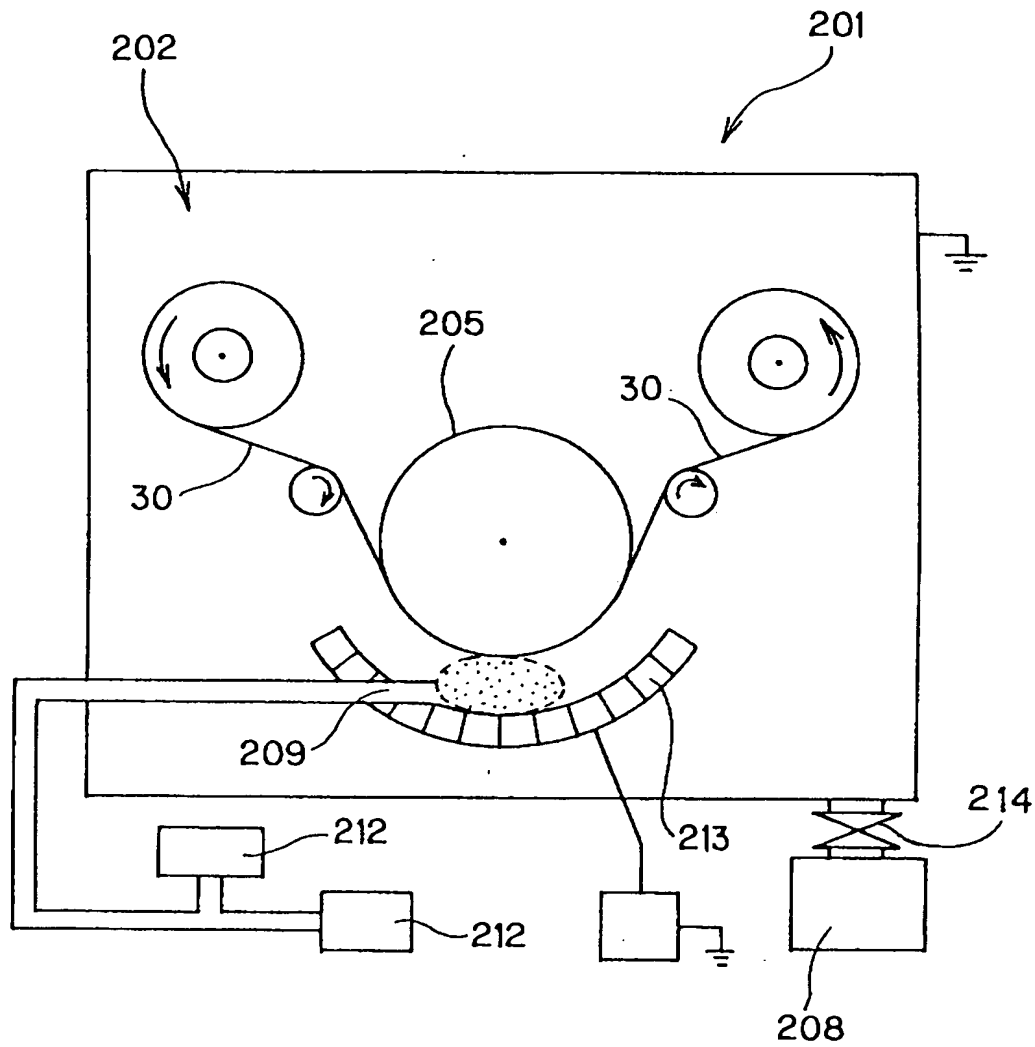
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜厚を所定の厚さに保ちつつ、極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 基材の片面または両面に、プラズマCVD法によって形成された酸化ケイ素膜を有するガスバリアフィルムであって、酸化ケイ素膜3は、 $2341 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ の間にCO分子の伸縮振動に基づくIR吸収のピークがあるようにした。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社